

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-26783

(P2006-26783A)

(43) 公開日 平成18年2月2日(2006.2.2)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B 27/14 A	3 C O 3 7
B 2 3 B 51/00 (2006.01)	B 2 3 B 51/00 J	3 C O 4 6
B 2 3 C 5/16 (2006.01)	B 2 3 C 5/16	4 K O 2 9
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C 14/06 P	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-207611 (P2004-207611)	(71) 出願人	503212652
(22) 出願日	平成16年7月14日 (2004.7.14)		住友電工ハードメタル株式会社
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号
		(74) 代理人	100064746
			弁理士 深見 久郎
		(74) 代理人	100085132
			弁理士 森田 俊雄
		(74) 代理人	100083703
			弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781
			弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100098316
			弁理士 野田 久登
		(74) 代理人	100109162
			弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面被覆切削工具

(57) 【要約】

【課題】 ドリル、エンドミル、フライス加工用または旋削加工用刃先交換型チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップなどに好適に使用される表面被覆切削工具であって、従来よりも耐剥離性、耐摩耗性が向上された表面被覆切削工具を提供する。

【解決手段】 本発明の表面被覆切削工具は、基材上に、A l と、C r および V のうちの少なくともいずれかの元素と、窒素、炭素、酸素から選ばれる1種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成された主に立方晶化合物からなる内層が被覆され、さらに該内層上に A l、C r および V のうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物にて形成された主に六方晶化合物からなる外層が被覆されてなり、該外層が該内層よりも大きな A l 含有量を有することを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に、A l と、C r および V のうちの少なくともいずれかの元素と、窒素、炭素、酸素から選ばれる 1 種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成された内層が被覆され、該内層は主に立方晶化合物からなり、さらに該内層上に A l、C r および V のうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物にて形成された外層が被覆されてなり、該外層は主に六方晶化合物からなり、該外層が該内層よりも大きな A l 含有量を有することを特徴とする表面被覆切削工具。

【請求項 2】

前記外層の厚みが $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の表面被覆切削工具。

10

【請求項 3】

前記外層を形成する窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物の平均結晶粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 または 2 に記載の表面被覆切削工具。

【請求項 4】

前記内層は、 $(A l_{1-a-b} C r_a V_b)$ (ここで、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \neq a+b \leq 0.5$) と窒素、炭素、酸素から選ばれる 1 種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成されたものである、請求項 1～3 のいずれかに記載の表面被覆切削工具。

【請求項 5】

前記 a の値が $0 < a < 0.35$ 、前記 b の値が $0 < b < 0.35$ を満たすことを特徴とする請求項 4 に記載の表面被覆切削工具。

20

【請求項 6】

前記 a、b の値が、 $20 < a/b < 100$ を満たすことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の表面被覆切削工具。

【請求項 7】

前記内層および／または前記外層が原子%で 20% 以下の S i および／または B を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の表面被覆切削工具。

【請求項 8】

前記内層が、A l と、C r および V のうちの少なくともいずれかの元素とを含む窒化物にて形成されたものである、請求項 1～7 のいずれかに記載の表面被覆切削工具。

30

【請求項 9】

A l、C r および V のうちの少なくともいずれかの元素を含む六方晶化合物からなる窒化物にて形成され、かつ前記内層よりも大きな A l 含有量を有する層にて、前記内層が分割されたものである請求項 1～8 のいずれかに記載の表面被覆切削工具。

【請求項 10】

基材を被覆する層の総厚みが $0.5 \sim 8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の表面被覆切削工具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ドリル、エンドミル、フライス加工用または旋削加工用刃先交換型チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップなどの切削工具に関し、特にその表面に耐摩耗性被膜を形成した表面被覆切削工具に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

近年の切削加工では、高速・高精度・高能率加工への追求に加え、環境対策としてドライ加工も志向されている。加えて、工業技術の進歩に伴い、航空機、宇宙開発、原子力発電などに使用される難削材や新素材を多く使用する産業の活動がますます活発化し、質的な多様化と量的な拡大が一層進むとみられ、これらの切削加工についても当然対応が求められている。これまで、このような課題に対して、表面被覆切削工具が数多く提案され、実用化されてきた。

50

【0003】

たとえば、特許文献1には、耐摩耗性および表面保護機能改善のため、WC基超硬合金、サーメット、高速度鋼などの切削工具や耐摩耗工具などの硬質基材の表面に、硬質被覆層として、 $(Al_x Ti_{1-x-y} Si_y)(N_z C_{1-z})$ （ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.6 \leq z \leq 1$ ）のようなAlTiSi系の膜が被覆されてなる硬質皮膜被覆工具、硬質皮膜被覆部材が開示されている。

【0004】

また特許文献2には、Siを適量含有したTiを主成分とする窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物とTiとAlを主成分とする窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物を、TiSi系化合物などの微細組織構造が、Tiを主成分とする炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物中に、 Si_3N_4 およびSiが独立相として存在するようにそれぞれ一層以上交互に被覆すると、乾式の高速切削加工において、切削工具の性能が極めて良好となることが開示されている。特許文献2によれば、従来のTiAlN膜では切削加工において起こる表面酸化で形成されるアルミナ層は酸素の内向拡散に対し酸化保護膜として機能するものの、動的な切削加工においては、最表面のアルミナ層は、その直下のポーラスなTi酸化物層より容易に剥離してしまい酸化の進行に対して十分でないが、特許文献2に記載された発明のTiSi系被膜は膜自体の耐酸化性が極めて高いだけではなく、最表面にSiを含む非常に緻密なTiとSiの複合酸化物が形成されるので、従来問題となっていたポーラスなTi酸化物層が形成されないことで性能が向上すると示されている。

【0005】

また、特許文献3には、AlCrVの炭窒化物、窒化物を用いることで、TiAlN膜と比較して高硬度で耐摩耗性に優れた切削工具用膜質を形成することができることが記載されている。

【特許文献1】特許第2793773号公報

【特許文献2】特許第3347687号公報

【特許文献3】特開2003-34859号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、切削過程において高速・高能率加工や完全に潤滑油剤を使わないドライ加工を行うためには、上述の高温での被膜の安定性だけでは不十分である。すなわち、如何に特性の優れる膜を、剥離や欠損を発生させずに密着性よく長時間にわたって基材表面に維持させるかが問題である。

【0007】

つまり、低炭素鋼やステンレス材料、ダクタイル鋳鉄などの刃先に被削材が溶着しやすい材料の切削では、被削材の溶着が原因となって膜剥離が起こり易く、膜剥離が原因の欠損も発生しやすい。このため、剥離を防ぐには、如何に被削材の溶着を防止するかが重要であり、同時に耐摩耗性に優れた膜質とするかが重要な課題となっている。

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的とするところは、ドリル、エンドミル、フライス加工用または旋削加工用刃先交換型チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップなどに好適に使用される表面被覆切削工具であって、従来よりも耐剥離性、耐摩耗性が向上された表面被覆切削工具を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題に対して種々の工具表面被覆膜を検討した結果、基材上に、Alと、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素と、窒素、炭素、酸素から選ばれる1種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成された内層が被覆され、該内層は主に立方晶化合物からなり、さらに該内層上にAl、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物にて形成された外層が被覆されて

10

20

30

40

50

なり、該外層は主に六方晶化合物からなり、該外層が該内層よりも大きなA1含有量を有する表面被覆切削工具が、膜剥離の抑制が可能で優れた耐摩耗性と耐チップング性を示すことを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0010】

本発明の表面被覆切削工具は、基材上に、A1と、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素と、窒素、炭素、酸素から選ばれる1種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成された内層が被覆され、該内層は主に立方晶化合物からなり、さらに該内層上にA1、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物にて形成された外層が被覆されてなり、該外層は主に六方晶化合物からなり、該外層が該内層よりも大きなA1含有量を有することを特徴とする。

10

【0011】

本発明の表面被覆切削工具において、上記外層の厚みは0.1~2μmであるのが好ましい。

【0012】

また、上記外層を形成する窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物の平均結晶粒径が1μm以下であるのが好ましい。

【0013】

本発明の表面被覆切削工具における上記内層は、 $(Al_{1-a-b}Cr_aV_b)$ （ここで、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \neq a+b \leq 0.5$ ）と窒素、炭素、酸素から選ばれる1種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成されたものであるのが好ましい。ここで、上記aの値が $0 < a < 0.35$ 、上記bの値が $0 < b < 0.35$ を満たすことがより好ましい。また上記a、bの値が、 $20 < a/b < 100$ を満たすことがさらに好ましい。

20

【0014】

本発明の表面被覆切削工具における上記内層および／または上記外層は、原子%で20%以下のSiおよび／またはBを含有することが好ましい。

【0015】

また本発明における上記内層は、A1と、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素とを含む窒化物にて形成されたものであるのが好ましい。

【0016】

さらに本発明においては、A1、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素を含む六方晶化合物からなる窒化物にて形成され、かつ上記内層よりも大きなA1含有量を有する層にて、上記内層が分割されたものであるのが好ましい。

30

【0017】

本発明の表面被覆切削工具において、基材を被覆する層の総厚みが0.5~8μmであることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明に従えば、ドリル、エンドミル、フライス加工用または旋削加工用刃先交換型チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップなどにおける耐剥離性、耐摩耗性の向上が図れるため、寿命の長い表面被覆切削工具を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の表面被覆切削工具は、基材上に、A1と、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素と、窒素、炭素、酸素から選ばれる1種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成された内層が被覆され、該内層は主に立方晶化合物からなり、さらに該内層上にA1、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物にて形成された外層が被覆されてなり、該外層は主に六方晶化合物からなり、該外層が該内層よりも大きなA1含有量を有することを特徴とする。ここで、上記内層は、基材表面を直接覆うように形成されてもよいし、他の層が介された状態で基材を覆う

50

ように形成されてもよい。同様に上記外層も、上記内層を直接覆うように形成されてもよいし、他の層が介された状態で上記内層を覆うように形成されてもよい。

【0020】

本発明の表面被覆切削工具は、化学的安定性に優れ、金属材料の切削において優れた耐摩耗性を示すAlと、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素と、窒素、炭素、酸素から選ばれる1種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成され、主に立方晶化合物からなる内層にて基材を被覆したことを特徴の1つとする。ここで、主に立方晶化合物からなるとは、このような内層をX線回折により測定したとき、立方晶化合物によるX線ピーク強度が立方晶以外の結晶構造を有する化合物によるX線ピーク強度よりも大きくなることをいう。

10

【0021】

また本発明の表面被覆切削工具は、金属材料に対して低い摩擦係数、潤滑性を有し、高い化学的安定性を示すほか、Alと、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素と、窒素、炭素、酸素から選ばれる1種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成された内層と優れた密着性を有するAl、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物にて、上記内層を被覆する外層を形成したこともその特徴とする。このような外層は、主に六方晶化合物からなることが好ましい。ここで、主に六方晶化合物からなるとは、このような外層をX線回折により測定したとき、六方晶化合物によるX線ピーク強度が六方晶以外の結晶構造を有する化合物によるX線ピーク強度よりも大きくなることをいう。

20

【0022】

また、本発明の表面被覆切削工具は、上記組成の内層と上記組成の外層を備えた上で、上記外層が上記内層よりもAl含有量が大きく、これにより特に優れた潤滑性を得ることができるため、非常に優れた膜の耐剥離性が得られるという効果が発揮されることもその特徴とする。これらの特徴を兼ね備えた本発明により、ドリル、エンドミル、フライス加工用または旋削加工用刃先交換型チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップなどにおける耐剥離性、耐摩耗性の向上が図れるため、寿命の長い表面被覆切削工具を提供することが可能となる。

【0023】

本発明の表面被覆切削工具は、上述したようにAlと、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素と、窒素、炭素、酸素から選ばれる1種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて、主に立方晶化合物からなる内層が形成される。この内層を形成する化合物は、上記以外の元素（たとえば後述するSi、B）を、本発明の効果を阻害しない範囲で含有していてもよい。本発明においては、内層がAlを含有することで、耐酸化特性が向上するとともに熱伝導率が高くなり、切削加工時の発熱を工具表面から逃がすことができるという効果を有する。

30

【0024】

本発明における内層を形成する窒化物、炭窒化物、酸窒化物または酸炭窒化物等は、Alを除くCrとVの量が $(Al_{1-a-b}Cr_aV_b)$ （ここで、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \neq a+b \leq 0.5$ ）にて規定される化合物の窒化物、炭窒化物、酸窒化物または酸炭窒化物であることが好ましい。すなわち、本発明の表面被覆切削工具における内層は、 $(Al_{1-a-b}Cr_aV_b)$ （ここで、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \neq a+b \leq 0.5$ ）を含む窒化物、炭窒化物、酸窒化物または酸炭窒化物にて形成されたものであることが好ましい。 $(Al_{1-a-b}Cr_aV_b)$ において、aおよびbの少なくともいずれかが0.5を越えると、内層の硬度が低下してしまい十分な耐摩耗性を発揮できなくなる虞があるためである。特に好ましい耐摩耗性が得られるのは $0.2 < a+b < 0.4$ のときであり、a+bの値がこの範囲にあると外層との密着性が向上し、優れた膜の耐剥離性が得られるため、特に好ましい。さらに $(Al_{1-a-b}Cr_aV_b)$ において、上記aの値が $0 < a < 0.35$ 、上記bの値が $0 < b < 0.35$ であるのがより好ましい。CrとVが同時に含まれ、かつ、aおよびbの値が共に0.35未満であることによって優れた耐剥離性を

40

50

期待できるためである。この理由は明らかではないが、 C_r は低温での潤滑性、 V は比較的高温域での潤滑性を向上でき、同時に存在することで幅広い切削条件で優れた耐剥離性を示すためと考えられる。また、さらに上記 a 、 b の値は $20 < a/b < 100$ の関係を有するものであることが特に好ましい。表面被覆切削工具において、内層を形成する窒化物、炭窒化物、酸窒化物または酸炭窒化物等の組成は、X線光電子分光装置 (XPS) やオージェ電子分光装置 (AES) によって確認することができる。また、結晶構造はX線解析で確認することができる。

【0025】

このように Al を除く C_r と V の量が $(Al_{1-a-b}Cr_aV_b)$ (ここで、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \neq a+b \leq 0.5$) で表される好適な化合物の窒化物、炭窒化物、酸窒化物または酸炭窒化物等で形成された内層を備える表面被覆切削工具は、後述するようにたとえばカソードアークイオンプレーティング法にて表面被覆切削工具を製造する場合には、たとえば基板バイアス電圧を $-300 \sim -20V$ の範囲内とする条件にて内層を形成することで実現することができる。また、中でも好適な a 、 b の値は $20 < a/b < 100$ の関係を有する $(Al_{1-a-b}Cr_aV_b)$ で表される好適な化合物の窒化物、炭窒化物、酸窒化物または酸炭窒化物にて形成された内層を備える表面被覆切削工具は、上記表面被覆切削工具を製造する際に基板バイアス電圧を $-150 \sim -50V$ の範囲内とすることで、実現することができる。

【0026】

また本発明における内層は、 Al と、 C_r および V のうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物にて形成されたものであるのが好ましい。該内層が上記化合物の窒化物にて形成された場合には、該内層が同化合物の炭窒化物にて形成された場合と比較して、膜の靱性が高く、耐欠損性に優れるというような利点があるからである。中でも、上記内層が $(Al_{1-a-b}Cr_aV_b)$ (ここで、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \neq a+b \leq 0.5$) で表される好適な化合物の窒化物にて形成されたものであるのがより好ましく、 a 、 b の値は $20 < a/b < 100$ の関係を有する $(Al_{1-a-b}Cr_aV_b)$ で表される好適な化合物の窒化物にて形成されてなるのが特に好ましい。

【0027】

本発明の表面被覆切削工具においては、上述した内層を被覆して、 Al 、 C_r および V のうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物にて外層が形成される。この外層を形成する窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物は、上記以外の元素 (たとえば Si 、 Ti 、 B) を、本発明の効果を阻害しない範囲で含有していてもよい。

【0028】

本発明における外層を形成する窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物は、 Al を除く C_r と V の量が $(Al_{1-c-d}Cr_cV_d)$ (ここで、 $0 \leq c < 0.5$ 、 $0 \leq d < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq c < 0.35$ 、 $0 \leq d < 0.35$) にて規定される化合物の窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物であることが好ましい。また、この外層は主に六方晶化合物であることが好ましい。これは、外層が六方晶化合物となることで内層よりも低硬度となり、耐チップング性が向上するとともに、潤滑性が向上するためである。また、本発明の工具の内層と外層はいずれも金属元素として Al を 50 原子% 以上含んでいることが好ましく、これにより耐酸化性に優れるとともに両層間の密着力にも非常に優れたものとなる。上記外層を形成する窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物の組成は、XPS によって確認でき、結晶構造はX線解析により確認することができる。

【0029】

このように Al を除く C_r と V の量が $(Al_{1-c-d}Cr_cV_d)$ (ここで、 $0 \leq c < 0.5$ 、 $0 \leq d < 0.5$ 、 $0 \leq c+d < 0.5$) で表される好適な化合物の窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物で形成された外層を備える表面被覆切削工具は、後述するようにたとえばカソードアークイオンプレーティング法にて表面被覆切削工具を製造する場合には、たとえば基板バイアス電圧を $-300 \sim -20V$ の範囲内とする条件にて外層を形成する

ことで実現することができる。

【0030】

ここで、本発明の表面被覆切削工具においては、上記外層が上記内層よりも大きなA1含有量を有することを特徴とする。ここで、外層と内層とのA1含有量の差は5%以上であるのが好ましく、10%以上であるのがより好ましい。外層と内層とのA1含有量の差が5%未満であると、上記外層が上記内層よりも大きなA1含有量を有することによる上述した効果が十分に発揮されないためである。

【0031】

なお、本発明の表面被覆切削工具においては、上記外層が上記内層よりも大きなA1含有量を有しているならば、たとえば、内層から外層にかけてA1含有量が連続的または段階的に増加するように実現されていてもよい。内層から外層にかけて連続的にA1含有量が大きくなるような構成は、たとえば、後述するようにたとえばカソードアークイオンプレーティング法にて表面被覆切削工具を製造する場合には、外層形成用のターゲットとして内層形成用のターゲットよりもA1含有量の多いものを使用することによって実現できる。また、内層から外層にかけて段階的にA1含有量が大きくなるような構成は、たとえば、後述するようにたとえばカソードアークイオンプレーティング法にて表面被覆切削工具を製造する場合には、外層形成用のターゲットによる成膜時間、アーク電流を段階的に増加させていくことによって実現できる。

【0032】

なお、内層、外層のそれぞれのA1含有量は、たとえば、AESを用いて測定することができる。

【0033】

また外層は、後述する本発明の表面被覆切削工具を製造する過程において、内層形成時に使用したターゲットよりもA1含有量の多いターゲットを使用することで、そのA1含有量が内層よりも大きくなるように形成できる。

【0034】

本発明の表面被覆切削工具において、特にA1含有量の多い外層の厚みは特に制限されるものではないが、0.1~2 μ mであるのが好ましく、0.2~1 μ mであるのがより好ましい。外層の厚みが0.1 μ mより薄い場合には、外層としての優れた効果を発揮できない虞があるためであり、また、外層の厚みが2 μ mを越えると、耐摩耗性が低下しやすくなる虞があるためである。外層の厚みは、表面被覆切削工具を切断し、その断面からAESを用いて測定できる。

【0035】

本発明の表面被覆切削工具における外層は、好ましくは平均結晶粒径が1 μ m以下、より好ましくは0.7 μ m以下の前記窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物により形成されてなるのが好ましい。これによって、特に優れた潤滑性、および内層との密着強度を有する外層を実現することができる。また、耐摩耗性の観点からは、外層を形成する前記窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物の平均結晶粒径は、1nm以上であるのが好ましく、3nm以上であるのがより好ましい。表面被覆切削工具の外層におけるAl、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物の平均結晶粒径は、たとえば、膜断面もしくは破面をSEMもしくはTEMを用いて観察して測定することができる。

【0036】

このような好適な平均結晶粒径を有するAl、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物にて形成された外層を備える表面被覆切削工具は、後述するようにたとえばカソードアークイオンプレーティング法にて表面被覆切削工具を製造する場合には、基材バイアス電圧を-150~-50Vの範囲とする条件にて外層を形成することが好ましい。

【0037】

本発明の表面被覆切削工具においては、耐酸化性や耐摩耗性、耐剥離性を向上させる観

点から、上記内層および／または上記外層は Si を原子％で好ましくは 20％以下、より好ましくは 15％以下含んでいてもよい。上記内層および／または上記外層中に Si が存在すると、上記内層および／または上記外層の組織が微細化するとともに、上記内層および／または上記外層の硬度が向上されるためである。ただし、上記内層および／または上記外層が原子％で 20％を越えて Si を含有すると、上記内層および／または上記外層が脆くなり逆に摩耗が促進されてしまう傾向にあるため、好ましくない。また、上記内層および／または上記外層が Si を含有する場合、組織の微細化効果を得るためには、Si は原子％で 1％以上含有されてなるのが好ましく、5％以上含有されてなるのがより好ましい。ここで、表面被覆切削工具の内層および／または外層における Si 含有量は、たとえば XPS、AES などを用いて測定することができる。

10

【0038】

また上記内層および／または上記外層には、B を原子％で 20％以下、好ましくは 15％以下、より好ましくは 10％以下含んでいてもよい。上記内層および／または上記外層に B が存在すると、高硬度な被膜が得られ、切削中の表面酸化によって形成される B の酸化物が特に Al の酸化物を緻密化するという利点がある。さらに、B の酸化物は低融点であるので切削時の潤滑油として作用し、優れた耐剥離性を示すという利点もある。ただし、上記内層および／または上記外層が原子％で 20％を越えて B を含有すると、逆に耐摩耗性が低下する傾向にあるため、好ましくない。また、上記内層および／または上記外層が B を含有する場合、耐摩耗性と耐剥離性を向上させるためには、B は原子％で 1％以上含有されてなるのが好ましく、5％以上含有されてなるのがより好ましい。特に外層に B を含有する場合、六方晶化合物である BN が生成し、潤滑性が向上するとともに低硬度の膜となることで耐チップング性が向上するため好ましい。ここで、表面被覆切削工具の内層における B 含有量は、たとえば XPS、AES などを用いて測定することができる。

20

【0039】

本発明の表面被覆切削工具における内層は、Al と、Cr および V のうちの少なくともいずれかの元素と、窒素、炭素、酸素から選ばれる 1 種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成され、この内層よりも大きな Al 含有量を有する層（分割層）にて、分割するように形成されていてもよい。このような分割層により内層が多層に分割されることで、優れた剥離性を実現することができる。ここで、内層を分割するとは、該分割された各々の内層が基材表面と略平行な状態で存在するような状態に分割されることをいう。

30

【0040】

このような内層が分割層にて分割されていることによって、切削時に突発的に大応力が付加されたとき、結合力が若干低下した多層膜界面で膜破壊が起こるため、切削時の内層の破壊単位を多層化により小さくでき、突発的な膜の大破壊現象を抑制できることから、結果として安定長寿命の表面被覆切削工具を実現することができる。

【0041】

このような分割層は、Al、Cr および V のうちの少なくともいずれかの元素を含む六方晶化合物からなる窒化物にて形成され、かつ上記内層よりも大きな Al 含有量を有する層により形成されるものであればよいが、Al を除く Cr と V の量が $(Al_{1-e-f}Cr_eV_f)$ （ここで、 $0 \leq e < 0.35$ 、 $0 \leq f < 0.35$ 、 $0 \leq e + f < 0.5$ ）にて規定される化合物の窒化物であることが好ましい。すなわち、本発明の表面被覆切削工具における分割層は、 $(Al_{1-e-f}Cr_eV_f)$ （ここで、 $0 \leq e < 0.35$ 、 $0 \leq f < 0.35$ 、 $0 \leq e + f < 0.5$ ）を含む窒化物にて形成されたものであることが好ましい。 $(Al_{1-e-f}Cr_eV_f)$ において、e および f の少なくともいずれかが 0.35 を越えると、耐摩耗性が低下する虞があるためである。さらに $(Al_{1-e-f}Cr_eV_f)$ において、e の値が 0、前記 f の値が 0 であるのがより好ましい。低硬度の AlN で分割することにより耐チップング性を向上させつつ、優れた耐剥離性を期待できるためである。表面被覆切削工具において、分割層を形成する窒化物の組成は、AES などによって確認することができる。

40

【0042】

50

このように A l を除く C r と V の量が $(A l_{1-e-f} C r_e V_f)$ (ここで、 $0 \leq e < 0.35$ 、 $0 \leq f < 0.35$ 、 $0 \leq e + f < 0.5$) で表される好適な化合物の窒化物で形成された分割層を備える表面被覆切削工具は、後述するようにたとえばカソードアーキオンプレーティング法にて表面被覆切削工具を製造する場合には、たとえば基板バイアス電圧を $-300 \sim -20$ V の範囲内とする条件にて分割層を形成することで実現することができる。

【0043】

このような分割層は、上記内層よりも大きな A l 含有量を有することを特徴とする。ここで、上記分割層と内層との A l 含有量の差は 5 % 以上であるのが好ましく、10 % 以上であるのがより好ましい。分割層と内層との A l 含有量の差が 5 % 未満であると、分割層が内層よりも大きな A l 含有量を有することによる上述した効果が十分に発揮されないためである。

10

【0044】

なお、分割層の A l 含有量は、たとえば、A E S を用いて測定することができる。

【0045】

また、分割層は、後述する本発明の表面被覆切削工具を製造する過程において、ターゲットに内層形成用のターゲットよりも A l 含有量の多いターゲットを使用することでその A l 含有量が内層よりも大きくなるように形成できる。

【0046】

上記内層が上記分割層にて多層に分割されてなる場合、内層の分割数に特に制限はなく、分割された内層の各部分は、互いに均等な厚みを有していてもよく、不均等な厚みであってもよい。なお、不均等な厚みに分割すると、様々な破壊応力に対応可能となるという利点がある。内層の各部分の厚みは特に制限されるものではないが、分割された内層の各部分のいずれもが $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、かつ、内層の各部分の厚みの総計が、後述する内層の好適な厚みの範囲内にあるのが好ましい。内層の各部分のいずれかの厚みが $0.001 \mu\text{m}$ 未満であると、耐摩耗性が不十分となる虞があるためであり、また内層の各部分のいずれかの厚みが $0.5 \mu\text{m}$ を越えると、内層を多層に分割することによる効果が低下する虞があるためである。上記内層の各部分の厚みも、上述した外層の場合と同様に、表面被覆切削工具を切断し、その断面を S E M や T E M を用いて観察したり、A E S を用いて測定することができる。

20

30

【0047】

また内層が上記分割層にて多層に分割されてなる場合、分割層の厚み（複数層形成される場合には、そのいずれもの厚み）は、 $1 \sim 200 \text{ nm}$ であるのが好ましく、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ であるのがより好ましい。分割層の厚みが 1 nm 未満であると、内層を多層に分割することによる効果が低下する虞があるためであり、また分割層の厚みが 200 nm を越えると、耐摩耗性が低下する虞があるためである。前記分割層の厚みも、上述した外層の場合と同様に、表面被覆切削工具を切断し、その断面を S E M や T E M を用いて観察して測定することができる。

【0048】

さらに本発明の表面被覆切削工具においては、内層が A l と、C r および V のうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物、酸窒化物または酸炭窒化物にて形成される場合には、内層と基材との間に A l、C r および V のうちの少なくともいずれかの元素および／またはその窒化物にて形成された層（最内層）が形成されていてもよい。このような最内層が基材と内層との間に介在されることによって、内層と基材との密着力が向上される。

40

【0049】

最内層の厚みは特に制限されるものではないが、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。最内層の厚みが $0.05 \mu\text{m}$ 未満である場合には、上記密着力の向上の効果が十分に発揮されない虞があるためであり、また最内層の厚みが $1.0 \mu\text{m}$ を越える場合には、耐摩耗性が低下する虞があるためである。

50

上記最内層の厚みは、上述した最外層の場合と同様に、表面被覆切削工具を切断し、その断面をSEMを用いて観察したり、AESを用いて分析することで測定することができる。

【0050】

本発明の表面被覆切削工具において、内層の残留応力は $-10 \sim 0 \text{ GPa}$ であるのが好ましく、 $-6 \sim -1 \text{ GPa}$ であるのがより好ましい。上記残留応力が -10 GPa 未満であると、表面被覆膜中の圧縮残留応力が大きくなりすぎ、基材との密着強度が低下する傾向にある。また、上記残留応力が 0 GPa を越えると、被膜には引張応力が残留することとなり、膜に亀裂が入りやすくなるとともにチップング性、欠損性が低下してしまう虞がある。なお、上記残留応力は、たとえばX線残留応力測定装置を用いて、 $\sin^2 \psi$ 法に

10

【0051】

このような好適な残留応力を有する表面被覆切削工具は後述するようにたとえばカソードアーキイオンプレーティング法にて表面被覆切削工具を製造する場合には、たとえば基板バイアス電圧を $-300 \sim -20 \text{ V}$ の範囲内とする条件にて内層を形成することで実現することができる。

【0052】

本発明の表面被覆切削工具において、内層の厚みは特に制限されるものではないが、 $0.4 \sim 8 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $1 \sim 6 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。内層の厚みが $0.4 \mu\text{m}$ 未満である場合には、耐摩耗性が不十分となってしまう虞があるためであり、また、内層の厚みが $8 \mu\text{m}$ を越えると、耐欠損性が低下する虞があるためである。内層の厚みは、上述した外層の場合と同様に、表面被覆切削工具を切断し、その断面をSEMを用いて観察して測定することができる。

20

【0053】

さらに、本発明の表面被覆切削工具は、基材を被覆する層（内層、外層、分割層および最内層、ならびに内層と外層との間に他の層が形成される場合にはその層も含む）の総厚みが $0.5 \sim 8 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $1.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。上記総厚みが $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、十分な耐摩耗性の向上がみられない虞があり、また上記総厚みが $8 \mu\text{m}$ を越えると、基材を被覆する層中の残留応力が大きくなり、基材との密着強度が低下してしまう虞があるためである。上記総厚みについても、上述した内層や外層の厚みと同様に、表面被覆切削工具を切断し、その断面をSEMを用いて観察して測定することができる。

30

【0054】

本発明の表面被覆切削工具において用いられる基材としては、当分野において従来より広く用いられてきたものを適宜用いることができ、特に制限されるものではないが、高温でも高い硬度を有することから、WC基超硬合金、サーメット、高速度鋼、セラミックス（炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、炭化珪素、炭化チタンおよびそれらの複合材料など）、立方晶型窒化硼素焼結体、ダイヤモンド焼結体からなる基材のいずれかであることが好ましい。中でも特に、WC基超硬合金、サーメット、立方晶型窒化硼素焼結体を基材として用いるのが好適である。

40

【0055】

本発明の表面被覆切削工具は、切削加工に用いられる従来公知の様々な切削工具に適用することができる。特に、本発明の被覆切削工具は、ドリル、エンドミル、フライス加工用または旋削加工用刃先交換型チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップであることが好ましい。

【0056】

本発明の表面被覆切削工具は、結晶性の高い化合物を形成することができる公知の成膜プロセスにて基材を、内層、外層（場合によってはさらに最内層など）によって被覆することで製造することができる。かかる成膜プロセスとしては、膜中に圧縮応力を与えることができるという理由から、物理的蒸着法が好ましい。物理的蒸着法としては、たとえば

50

、イオンプレーティング法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法などが挙げられるが、本発明の表面被覆切削工具を製造するに際しては、イオンプレーティング法を採用する場合には、アーク式イオンプレーティング法を用いるのが基材との密着力を確保しやすいという理由により好ましく、スパッタリング法を採用する場合には、マグネトロンスパッタリング法（バランスドおよびアンバランスドマグネトロンスパッタリング法）を用いるのが非導電性材料を被覆するのに優れているという理由により好ましい。これらの中でも、原料元素のイオン率が高いカソードアークイオンプレーティング法を用いるのが、特に好ましい。カソードアークイオンプレーティング法を用いると、内層を形成する前に、基材表面に対して金属のイオンボンバードメント処理が可能となるため、内層の密着性が格段に向上されるためである。

10

【実施例】

【0057】

次に、実施例を用いて表面被覆切削工具の耐摩耗性が如何に改善されるかを具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各実施例および各比較例の内層、外層、最内層等の組成はXPS（X線光電子分光装置）、AES（オージェ電子分光装置）で測定し、結晶構造はX線回折装置により確認した。

【0058】

＜実施例1～5、比較例1～4＞

基材として、グレードがJIS規格M20の超硬合金、チップ形状がJIS規格のSPGN120308のものをを用い、カソードアークイオンプレーティング装置に装着した。

20

【0059】

まず、真空ポンプによりチャンバー内を減圧するとともに、装置内に設置されたヒーターにより基材を温度650℃に加熱し、チャンバー内の圧力が 1.0×10^{-4} Paとなるまで真空引きを行った。次に、アルゴンガスを導入してチャンバー内の圧力を3.0Paに保持し、基板バイアス電源の電圧を徐々に上げながら、-1500Vとし、基材の表面のクリーニングを15分間行った。その後、アルゴンガスを排気した。

【0060】

次いで、上記基材上に、Alと、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素と、窒素、炭素、酸素から選ばれる1種以上の元素とを少なくとも含む化合物にて形成される内層の化合物組成として、それぞれ表1に示す化合物となるように、金属蒸発源である合金製ターゲットをセットし、反応ガスとして窒素、メタン、酸素のうち、本発明の各実施例の内層が得られるガスを導入させながら、基板温度650℃、反応ガス圧2.0Pa、基板バイアス電圧を-150Vに維持したまま、カソード電極に100Aのアーク電流を供給し、アーク式蒸発源から金属イオンを発生させ、被膜（内層）を形成した。内層がそれぞれ表1に示す所定の厚みとなったとき、蒸発源に供給する電流を停止した。

30

【0061】

引き続き、上記のようにして形成した内層上に、外層としてAl、CrおよびVのうちの少なくともいずれかの元素を含む窒化物、炭窒化物もしくは酸炭窒化物の膜を形成した。具体的には、金属蒸発源である合金製ターゲットをセットし、反応ガスとして窒素、メタン、酸素のうち、本発明の被膜（外層）が得られるガスを導入させながら、基板温度650℃、反応ガス圧2.0Pa、基板バイアス電圧を-75Vまで高めて、カソード電極に100Aのアーク電流を供給し、アーク式蒸発源から金属イオンを発生させ、平均結晶粒径0.7μmの外層を形成した。ただし、実施例4の外層についてはSiをさらに含んでいるため、平均結晶粒径は0.5μmに微細化していた。外層が所定の厚みとなったとき、蒸発源に供給する電流を停止し、徐冷した。

40

【0062】

なお、これらの実施例中、実施例2については、内層の形成前に基材上に最内層としてAl_{0.65}Cr_{0.35}Nの膜を形成した。具体的には、このような最内層が形成されるように金属蒸発源であるターゲットをセットし、反応ガスとして窒素をガス圧2.0Paで導入させながら、基板温度650℃、基板バイアス電圧を-150Vに維持したまま、カソー

50

ド電極に100Aのアーク電流を供給し、アーク式蒸発源から金属イオンを発生させ、最内層を形成した。最内層が所定の厚みとなったとき、蒸発源に供給する電流を停止した。その後、上記と同様にしてその最内層上に内層を形成した。

【0063】

また、実施例3についても、内層の形成前に、基材上に最内層としてCrの膜を形成した。具体的には、金属蒸発源であるCr製ターゲットをセットし、 1.0×10^{-4} Paの真空中で、基板温度650℃、基板バイアス電圧を-150Vに維持したまま、カソード電極に100Aのアーク電流を供給し、アーク式蒸発源から金属イオンを発生させ、最内層を形成した。最内層が所定の厚みとなったとき、蒸発源に供給する電流を停止した。その後、上記と同様にしてその最内層上に内層を形成した。

10

【0064】

さらに、実施例5については、外層の形成に際し、基材バイアス電圧を-50Vとして、平均結晶粒径が1.3μmのAlとBの窒化物からなる外層とした。

【0065】

なお、各比較例については、上記と同様にして表1に記載した化合物組成の被膜を形成させたが、比較例4はコーティングを行わず基材のままとした。

【0066】

上記の工程で製造した実施例1～5および比較例1～4について、以下の条件による乾式のフライス試験を行い、刃先の逃げ面摩耗幅が0.15mmを越える時間（切削可能時間）を測定した。すなわち、切削条件は、被削材をSCM415とし、切削速度300m/min、送り量0.05mm/刃、切り込み1mmとした。その結果および各層の結晶構造を併せて表1に示す。

20

【0067】

【表 1】

	最内層:膜厚	内 層			外 層			切削可能 時間(分)
		化合物組成:膜厚	結晶 構造	a/b	化合物組成:膜厚	結晶 構造		
実 施 例	1	なし						
	2	$\text{Al}_{0.65}\text{Cr}_{0.35}\text{N}:0.2\mu\text{m}$	$\text{Al}_{0.65}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.05}\text{N}:2\mu\text{m}$	6	$\text{Al}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{N}:0.5\mu\text{m}$	六方晶	41	
	3	$\text{Cr}:10\text{nm}$	$\text{Al}_{0.65}\text{Cr}_{0.35}\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7}:2\mu\text{m}$	-	$\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5}:1.5\mu\text{m}$	六方晶	44	
	4	なし	$\text{Al}_{0.6}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.05}\text{C}_{0.1}\text{N}_{0.9}:4\mu\text{m}$	7	$\text{AlN}:2\mu\text{m}$	六方晶	55	
	5	なし	$\text{Al}_{0.65}\text{V}_{0.3}\text{Si}_{0.05}\text{N}:2\mu\text{m}$	-	$\text{Al}_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{Si}_{0.05}\text{C}_{0.2}\text{N}_{0.75}\text{O}_{0.05}:1.2\mu\text{m}$	六方晶	49	
比 較 例	1	なし	$\text{Al}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{N}:2\mu\text{m}$	-	$\text{Al}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{N}:1.0\mu\text{m}$	六方晶	51	
	2	なし	$\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}:3\mu\text{m}$	-	-	-	17	
	3	なし	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}:3\mu\text{m}$	-	-	-	23	
	4	なし	$\text{Al}_{0.65}\text{Cr}_{0.35}\text{N}:3\mu\text{m}$	-	-	-	25	
	-	-	-	-	-	-	5	

なお、上記表中、 a/b は、内層の化合物組成の一部を示す化学式 ($Al_{1-a-b}Cr_aV_b$) 中の a 、 b の a/b 値を示す。

【0069】

表1から明らかなように、本発明における実施例1～5の表面被覆切削工具は、いずれのものも比較例1～4のものに比し切削可能時間が長くなっており、切削工具としての寿命が比較例1～4と比較して大きく向上したことが確認された。

【0070】

特に実施例3の表面被覆切削工具は、膜剥離の生じやすいSCM415の切削において、優れた耐摩耗性を有することが確認できた。これは、外層がAlリッチの六方晶化合物であるAlNであることと、最内層に薄いCr金属層を有するため、非常に優れた耐剥離性を示したためと推測される。 10

【0071】

<実施例6～8>

表2に示すような組成の最内層、内層、外層を形成した以外は、上述した実施例1～5と同様にして、本発明の表面被覆切削工具を作成した。そして、上記と同様に、実施例6～8について切削試験（乾式のフライス試験）を行った結果、表2に示す性能を得た。

【0072】

【表 2】

	最内層:膜厚	内 層			外 層		切削可能 時間(分)
		化合物組成:膜厚	結晶構造	a/b	化合物組成:膜厚	結晶構造	
実 6	Cr:50nm	$Al_{0.74}Cr_{0.25}V_{0.01}N:3\mu m$	立方晶	25	AIN:1 μm	六方晶	61
施 7	Cr:50nm	$Al_{0.713}Cr_{0.28}V_{0.007}N:3\mu m$	立方晶	40	AIN:1 μm	六方晶	64
例 8	Cr:50nm	$Al_{0.712}Cr_{0.285}V_{0.003}N:3\mu m$	立方晶	95	AIN:1 μm	六方晶	62

なお、上記表中、 a/b は、内層の化合物組成の一部を示す化学式 ($Al_{1-a-b}Cr_aV_b$) 中の a 、 b の a/b 値を示す。

【0074】

表2より明らかなように、内層を形成する化合物組成 ($Al_{1-a-b}Cr_aV_b$) において、 a 、 b の値が $20 < a/b < 100$ の範囲にある実施例6～8は、切削可能時間が実施例1～5よりさらに長くなっており、特に優れた切削工具寿命を得ることができた。

【0075】

<実施例9>

実施例7において、実施例7と同じ化合物組成の内層を形成するに際し、該内層の形成工程と、該外層と同じ組成の分割層の形成工程とを交互に行なうことにより、分割層によって分割された内層を形成した以外は全て実施例7と同様にして表面被覆切削工具を製造した。このようにして得られた表面被覆切削工具は、厚み30nmの六方晶AlNからなる分割層で内層（立方晶 $Al_{0.713}Cr_{0.28}V_{0.007}N$ ）が厚み60nm毎に均一に分割され、内層としての合計厚みが3μmとなるものであった。このようにして得られた実施例9について、上記同様に切削試験（乾式のフライス試験）を行った結果、表3に示す性能を得た。

【0076】

【表 3】

	最内層：膜厚	内 層		外 層		切削可能 時間(分)
		内層の化合物組成：膜厚/ 分割層の化合物組成：膜厚	結晶構造	化合物組成：膜厚	結晶構造	
実施例 9	Cr：50nm	立方晶 $\text{Al}_{0.713}\text{Cr}_{0.287}\text{V}_{0.007}\text{N}$ ：60nm / 六方晶 AlN ：30nm の積層=合計厚み 3 μm	主に立方晶	AlN ：1 μm	六方晶	69

表 3 より明らかなように、内層を分割層にて分割した実施例 9 は、切削可能時間が上記の実施例 1 ～ 8 よりさらに長くなっており、非常に優れた切削工具寿命を有することが確認できた。

【 0 0 7 8 】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

フロントページの続き

- (72)発明者 森田 秀樹
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内
- (72)発明者 福井 治世
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内
- (72)発明者 大森 直也
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内
- (72)発明者 今村 晋也
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内
- (72)発明者 瀬戸山 誠
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 3C037 CC02

3C046 FF02 FF09 FF13 FF16 FF25

4K029 AA04 AA29 BA41 BA54 BA58 BB02 BB07 BD05 CA04 CA13

DD06 EA01